

DIARYL ETHENE-BASED COMPOUND

Patent Number: JP3135977
Publication date: 1991-06-10
Inventor(s): IRIE MASAHIRO; others: 04
Applicant(s):: KANEBO LTD
Requested Patent: ☐ JP3135977
Application Number: JP19900061741 19900313
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D333/54 ; C07D333/28
EC Classification:
Equivalents: JP2650131B2, JP2666225B2, ☐ JP7179454

Abstract

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [n is 2-5; A and A' is expressed by formula II or formula III (R1 to R6 are H, aliphatic hydrocarbon, alicyclic hydrocarbon or cyano)].

USE: Used as reversible optical recording material having excellent heat stability and photochromic properties with excellent durability for repeated color developing and fading.

PREPARATION: Cycloperfluoroalkene derivative expressed by formula IV is reacted with thioaryl derivative ALi and A'Li to afford the aminated compound expressed by formula I. The compound expressed by formula I has high heat stabilities in both states of color-developing state and color fading state and is comfortably preserved for a long period of time without deterioration. An optical recording material utilizing the compound expressed by formula I is obtained by well-known vapor deposition method such as vapor-depositing on a suitable base plate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平3-135977

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)6月10日
C 07 D 333/54		7822-4C	
333/28		7822-4C	
// C 07 D 495/04	1 0 1	7431-4C	
C 09 K 9/02		8930-4H	
G 03 C 1/73	5 0 3	8910-2H	
		B	
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)			

⑭発明の名称 ジアリールエテン系化合物

⑯特 願 平2-61741

⑰出 願 平2(1990)3月13日

優先権主張 ⑱平1(1989)7月17日⑲日本(JP)⑳特願 平1-183959

㉑発明者	入 江 正 浩	福岡県春日市春日公園1丁目29番地
㉒発明者	角 谷 律 夫	大阪府大阪市都島区友渕町2丁目12番 21-304号
㉓発明者	佐 用 浩 一	兵庫県神戸市灘区福住通8丁目2番17号
㉔発明者	梶 澤 誠	大阪府大阪市浪速区下寺1丁目5番5号
㉕発明者	堀 川 幸 雄	大阪府松原市柴垣1丁目27番12号
㉖出願人	鐘 紡 株 式 会 社	東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

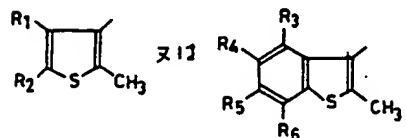
ジアリールエテン系化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物



ただし、式中 n は 2 ～ 5 の整数、A、A' は

を表わし、R₁ ～ R₆ は、水素原子、脂肪族

炭化水素基、脂環式炭化水素基、又はシアノ基を表わす。A、A' は同一の基でも異なる基でもよい。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なジアリールエテン系化合物に係り、更に詳細には、フォトリソミック性を有し、光記録材料等に好適なジアリールエテン系化合物に関する。

(従来の技術)

近年、記録、記憶材料、複写材料、感光材料、印刷感光体、レーザ用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトリソミック性を有する化合物が提案されている。

例えば、それらのフォトリソミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジノン類、フルグド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

そして、このようなフォトリソミック化合物を

可逆的な光記録材料に応用するためには特に次のような性能が要求される。すなわち、(1) 記録の安定性、(2) 繰り返し耐久性、(3) 高い感度、(4) 半導体レーザー感受性等である。ところが、前記既存のフォトクロミック化合物は、一般に着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於いても数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないという欠点を有している。

又、光照射による二つの状態が熱的には比較的安定なものとして、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料に応用するには安定性が不十分であり、更に繰り返し耐久性に劣るという欠点があり、未だ光記録材料として十分満足な性能を有するフォトクロミック化合物がないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、着色状態の熱安定性、繰り返し耐久性、あるいは感度等フ

ォトクロミック材料として優れた特性を有する新規ジアリールエテン系化合物を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的は下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物により達成される。



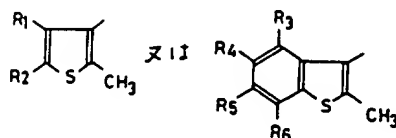
(ただし、式中 n 、 A 、 A' 及び $R_1 \sim R_6$ は前記に同じ)

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明のジアリールエテン系化合物は、前記一般式(1)で表わされるものであり、 n は 2 ~ 5 の整数で、二重結合と共同して、4 ~ 7 員環の環状構造を有する、中でも n が 3 又は 4 の 5 又は 6 員環が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。

(以下、余白)

A 、 A' は



を表わし、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又はシアノ基である。

本発明のジアリールエテン化合物は種々の方法により製造可能であるが、例えば次のような方法で製造される。

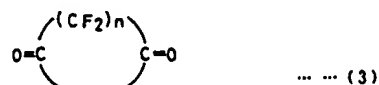
即ち、下記一般式(2)



で示されるシクロパーフルオロアルケン誘導体 (n は 2 ~ 5 の整数) とリチオアリール誘導体 A し及び A' し (A 、 A' は前記に同じ)

を反応させる方法、

下記一般式(3)



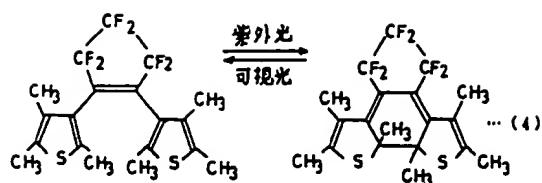
(式中、 n 、 A 、 A' は前記に同じ)

にて示されるジケトン化合物を低原子価チタンを用いて、分子内でカルボニル基同士を還元カップリングする方法。

などがある。

本発明のジアリールエテン化合物は、その一例として 3, 3', 4, 4', 5, 5' - ヘキサフルオロ - 1, 2 - ジ - (2, 3, 5 - トリメチル - 4 - チエニル) - シクロペンテンの例について説明すると、下記(4)式のように紫外光を吸収すると閉環体に変化して黄色になる。

(以下、余白)



また、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。

本発明のジアリールエテン系化合物は、着色状態も消色状態も熱的安定性が高く、長期間変化せず、良好に保持される。

又、着消色の繰り返し耐久性にも優れ、可逆的な光情報記録材料に有利に使用することができる。

本発明の新規ジアリールエテン系フォトリソミック化合物を含有する記録層を利用した本発明の光記録材料は、公知の方法で容易に得ることができる。

例えば、本発明のジアリールエテン系化合物を、公知の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方

法、

本発明のジアリールエテン系化合物を、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法、

本発明のジアリールエテン系化合物を前記のような溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する方法、等により、記録層を形成することによって、光記録材料とすることができる。

(発明の効果)

以上のように、本発明のジアリールエテン系化合物は、熱安定性に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトリソミック性を有すると

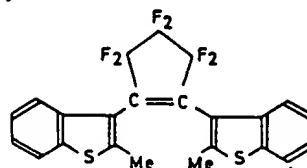
もに、これを用いれば、性能の優れた可逆的光記録材料を得ることができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

容量50mℓの2つ口フラスコに、3-ブromo-2-メチルベンゾチオフェン1.136g(5mmol)とジエチルエーテル30mℓを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液5mmolを滴下し、10分間攪拌した。次に、パーフルオロシクロペンテン403μℓ(3mmol)を加えて、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定塩酸20mℓを加えた。その後、ジエチルエーテル50mℓで2回抽出し、エーテル層を蒸め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取プレートを用いて、分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン類0.40g(収率17%)を得た。なお、生成物の固定は、核磁気共鳴スペクトル、

赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトルにより行った。(以下、生成物の固定は、これと同様にして行った。)また、光照射による可逆的な変化が認められた。



分析値：-

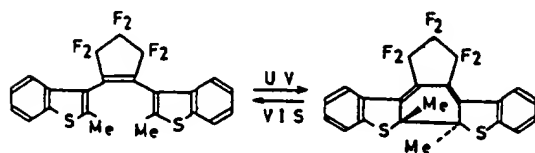
(i) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 2.21 (s, 6H), 7.27-7.39 (m, 4H), 7.64-7.70 (m, 4H)

(ii) MS (m/e) 468 (M⁺)

フォトリソミック性：-

上記で合成した化合物をテトラヒドロフランに10⁻³mol/ℓになるように溶解して得た透明な溶液を1cm×1cm×4cmの石英ガラスセルに封入し、これにガラスフィルター(U-330 HOYA社製)を装着した100W水銀灯(オス

ラム社製)により紫外光を30秒間照射したところ赤紫色に着色した。その吸収スペクトルは第1図に実線で示すものから点線で示すものに変化した。即ち紫外光で下記式の一の変化が起こり赤紫色に着色した。



次に、赤紫色着色状態の溶液にカットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100Wの水銀灯により400nm以上の可視光を1分間照射したところただちに消色し、元の透明の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。

繰り返し耐久性(可逆着色消色サイクル耐性)

:-

上記で合成した化合物の10mgをポリメチルメタクリレート100mgとともにTHF1ml

に溶解し、これを1×3cm角石英ガラス板上にスピンコーティング法により塗布、乾燥して記録層を作成した。この記録層の吸収スペクトルの523nmにおける吸光度は0.074であった。この記録層にU-330フィルターを装着した100W水銀灯により紫外光を30秒間照射し全面着色状態にした。得られた着色状態の吸収スペクトルの523nmにおける吸光度は0.297であった。次にこの着色状態の記録層にカットフィルターを装着した100W水銀灯により400nm以上の可視光を45秒間照射したところただちに消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸光度は0.074に戻った。この紫外光、可視光の交互の照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を第2図に示した。第2図に示すように200回繰り返した時点での吸収スペクトルの523nmの吸光度は消色状態で0.075、着色状態で0.294であった。1000回繰り返した後も消色状態で0.075、着色状態で0.276と優れた繰り返し

耐久性を有していた。

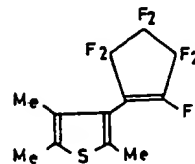
保存安定性:-

繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した記録層の2枚のうち一方を紫外光により着色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光し、80℃の恒温槽に入れ、吸光度の変化を観察した。その結果を第3図に示してあるが、10日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

実施例2

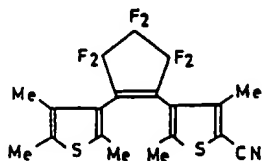
2個の100mlの2つ口フラスコをガラス管で接続したものを反応容器として使用した。一方のフラスコに3-ヨード-2,4,5-トリメチルチオフェン2.52g(10mmol)とジエチルエーテル20mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサノール溶液10mmolを滴下し、10分間攪拌した。もう一方のフラスコに入れたパーフルオロシクロペンテン1.34ml(10mmol)のジエチルエーテル20mlの溶液に、連結管を通して、上で反応さ

せた溶液を10回に分け、5分の間隔で移し、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定の塩酸10mlを加えた。その後、ジエチルエーテルで2回抽出し、エーテル層を集め乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用いて分離、精製した結果、下記構造式の化合物1.08g(収率34%)を得た。



容量100mlの2つ口フラスコに4-ヨード-2-シアノ-3,5-ジメチルチオフェン0.80g(3mmol)とTHF30ml、ヘキサノール7.5mlを入れ、窒素気流下で-100℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサノール溶液3mmolを滴下し5分間攪拌した。次に3-(1-パーフルオロペンテニル)-2,4,5-トリメチルチオフ

エン0.95g(3mmol)のエーテル溶液10mlを滴下し、1時間攪拌した後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定の塩酸20mlを加えた。その後、ジエチルエーテルで2回抽出し、エーテル層を集め、乾燥後エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用いて分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン類170mg(収率13%)を得た。



分析値：-

(i) IR 2217 cm^{-1} (ν_{CN})

(ii) MS (m/e) 435 (M^+)

フォトクロミック性：-

実施例1と同様にして紫外光を照射したところ570nmに吸収極大を持ち、青紫色に変化した。

次に可視光を照射したところは元の状態に消色でき、この変化は可逆的で、100回以上繰り返し行うことができた。

実施例3

実施例1に準じた方法により、前記一般式(1)のA、A'が第1表に示す化合物を合成し、得られた化合物のベンゼン溶液に実施例1と同様に、紫外線照射試験を行なったところ、各々第1表に示す色調に着色した。次にこの着色状態のものに可視光を照射すると元の状態に消色できた。この変化は可逆的に100回以上繰り返し行うことができた。

(以て白)

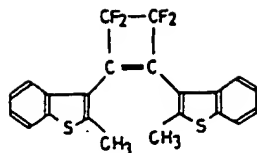
第1表

実験番号	化合物の構造式	3-2		
		IR (KBr) cm^{-1}	^1H NMR (CDCl ₃) δ	MS m/z
3-1		2219 (ν_{CN})	2.23 (s, 6H), 2.38 (s, 6H)	446 (M^+)
3-2		223 (s, 6H), 2.22 (s, 6H), 2.23 (s, 6H)	424 (M^+)	青紫色 λ_{max} 580nm
分析値		IR (KBr) cm^{-1}	^1H NMR (CDCl ₃) δ	MS m/z
紫外光照射後の色相		消色 λ_{max} 507nm		

実施例4

容量50mlの2つ口フラスコに、3-ブromo-2-メチルベンゾチオフェン1.136g(5mmol)とジエチルエーテル30mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液5mmolを滴下し、10分間攪拌した。次に、パーフルオロシクロブテン0.49g(3mmol)を加えて、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定塩酸20mlを加えた。その後、ジエチルエーテル50mlで2回抽出し、エーテル層を集め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取プレートを用いて、分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン類0.36g(収率35%)を得た。なお、生成物の固定は、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトルにより行った。

(以て白)



分析値：

(1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中) δ 2.20
(s, 6H), 7.26~7.39 (m,
4H), 7.65~7.70 (m, 4H)

(2) MS (m/e) 418 (M^+)

フォトクロミック性：

上記で合成した化合物をメチルシクロヘキサ
ンに 10^{-3} モル/ℓになるように溶解して得た透明
な溶液を $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 4\text{cm}$ の石英ガラスセル
に入れ、これにガラスフィルター(U-330
HOYA社製)を装着した100W水銀灯(オス
ラム社製)により紫外光を30秒間照射したとこ
ろ497nmに吸収極大が現われ、赤橙色に変化
した。

次に、赤橙色着色状態の溶液にカットフィルタ

ちに消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸
光度は0.037に戻った。この紫外光、可視光の交
互の照射により着色消色を1サイクルとして、繰
り返し耐久性試験を行った。この結果を第1図に
示した。第1図に示すように200回繰り返した
時点での吸収スペクトルの497nmの吸光度は
消色状態で0.042、着色状態で0.198であっ
た。

保存安定性：-

繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作
製した記録層の2枚のうち一方を紫外光により着
色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光
し、80℃の恒温槽に入れ、吸光度の変化を観察
した。その結果を第2図に示してあるが、10日
間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録
を安定に保存することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で合成した化合物のテトラヒ
ドロフラン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示
す図である。また、第2図は実施例1で作製した

-(日本真空光学社製)を装着した100Wの水
銀灯により400nm以上の可視光を1分間照射
したところただちに消色し、元の透明の状態に変
化した。この変化は可逆的に繰り返すことができ
た。

繰り返し耐久性(可逆着色消色サイクル耐性)

：-

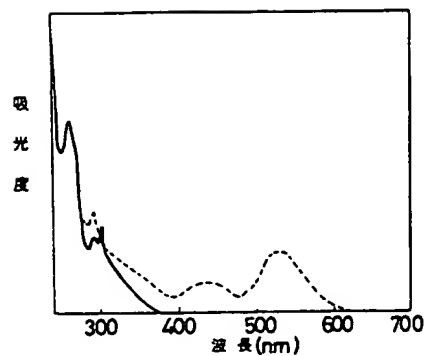
上記で合成した化合物の10mgをポリメチル
メタクリレート100mgとともにTHF1ml
に溶解し、これを $1 \times 3\text{cm}$ 角石英ガラス板上に
スピコーティング法により塗布、乾燥して記録
層を作成した。この記録層の吸収スペクトルの
497nmにおける吸光度は0.037であった。
この記録層にU-330フィルターを装着した
100W水銀灯により紫外光を30秒間照射し全
面着色状態にした。得られた着色状態の吸収ス
ペクトルの497nmにおける吸光度は0.219で
あった。次にこの着色状態の記録層にカットフィ
ルターを装着した100W水銀灯により400
nm以上の可視光を45秒間照射したところただ

光記録層の紫外光および可視光の交互照射にと
もなう523nmにおける吸光度の変化を示したグ
ラフである。第3図は、実施例1で作製した光記
録層の着色及び消色状態での80℃に於ける経日
変化を示した図である。第4図は実施例4で作製
した光記録層の紫外光および可視光の交互照射に
ともなう497nmにおける吸光度の変化を示し
たグラフである。第5図は、実施例4で作製した
光記録層の着色及び消色状態での80℃に於ける
経日変化を示した図である。

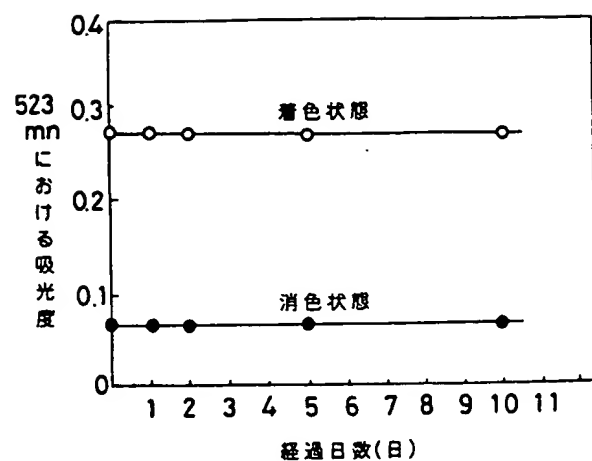
出願人 鐘紡株式会社



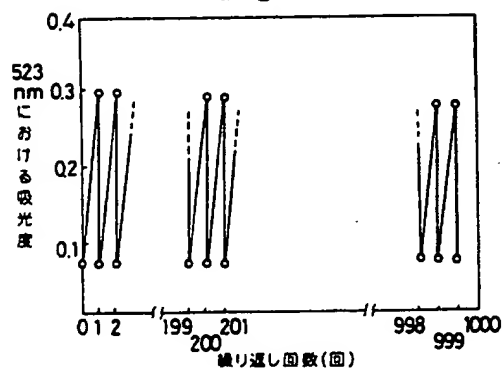
第 1 図



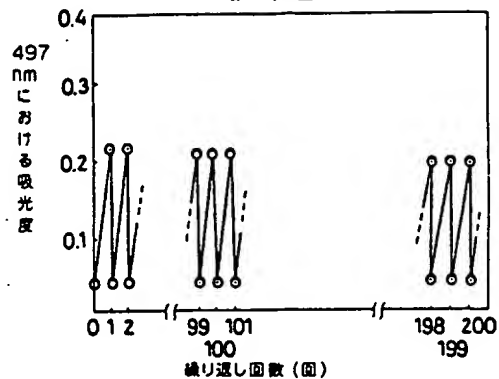
第 3 図



第 2 図



第 4 図



第 5 図

